



AUSGEGEBEN AM
29. NOVEMBER 1935

AD

REICHSPATENTAMT.
PATENTSCHRIFT

Nr 622 494

KLASSE 12^o GRUPPE 23⁰³I 43406 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 7. November 1935

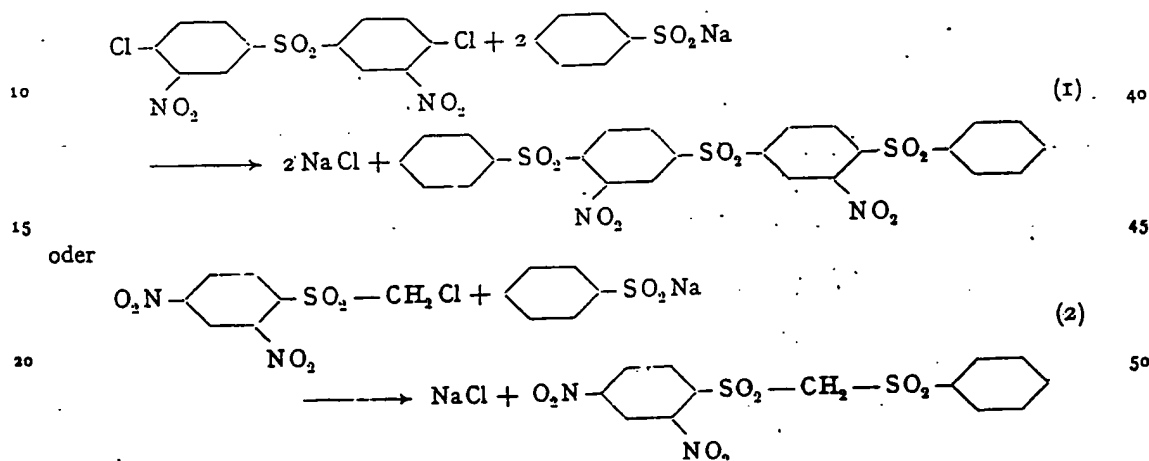
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Darstellung von Mono- bzw. Polynitropolysulfonen
und deren Reduktionsprodukten

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. Januar 1932 ab

Es wurde gefunden, daß man Mono- bzw. Polynitropolysulfone in sehr guter Ausbeute erhält, wenn man auf geeignete aromatische Halogennitro- bzw. Halogenpolynitrosulfone oder auf aromatische Nitrosulfone bzw. Polynitrosulfone mit Seitenketten, die bewegliche

Halogenatome enthalten, aromatische, hydro-
aromatische oder aliphatische Sulfinsäuren
oder ihre Salze, zweckmäßig in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels, einwirken läßt.
Die Reaktion vollzieht sich beispielsweise
nach folgendem Schema:



Die Bildung dieser hochmolekularen Sulfonketten vollzieht sich mit überraschender Leichtigkeit; in den meisten Fällen ist die Ausbeute die berechnete.

Durch Reduktion nach bekannten Verfahren erhält man die entsprechenden Amino- bzw. Polyaminopolysulfone.

Diese bisher in der Literatur noch nicht be-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

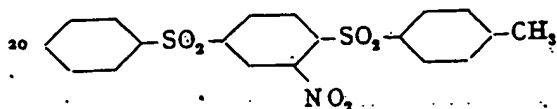
Dr. Erich Fischer in Bad Soden, Taunus, Dr. Emil Müller in Frankfurt a. M.-Höchst
und Dr. August Modersohn in Köln-Mülheim.

BEST AVAILABLE COPY

schriebenen Nitro- bzw. Aminopolysulfone sollen als Zwischenprodukte, z. B. zur Herstellung von Farbstoffen, verwendet werden.

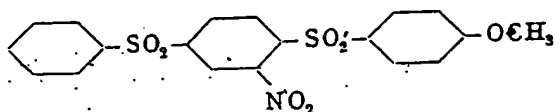
Beispiele

1. 297,5 Gewichtsteile 4-Chlor-3-nitrodiphenylsulfon werden, in Alkohol gelöst oder suspendiert, zweckmäßig unter Rühren zusammen mit 178 Gewichtsteilen p-toluolsulfonsaurem Natrium kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt. Schon nach wenigen Minuten beginnt sich das Kondensationsprodukt abzuscheiden; 4-Chlor-3-nitrodiphenylsulfon und das toluolsulfonsaure Natrium verschwinden vollständig, und man erhält durch bloßes Absaugen und Waschen mit Wasser unmittelbar ein reines Nitrodisulfon der folgenden Formel:



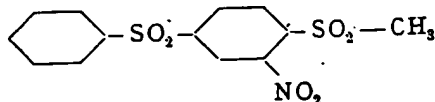
vom Schmelzpunkt 183° in fast theoretischer Ausbeute.

Durch Reduktion nach einem der bekannten



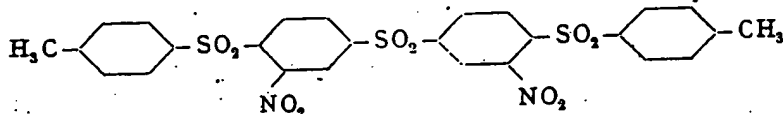
vom Schmelzpunkt 199,5°. Durch Reduktion nach einem der bekannten Verfahren erhält man daraus das entsprechende Amin vom Schmelzpunkt 189 bis 190°.

4. Ersetzt man im Beispiel 1 das p-toluolsulfonsaure Natrium durch 102 Gewichtsteile methansulfonsaures Natrium, so erhält man analog 340 Gewichtsteile unmittelbar reines Disulfon der Formel



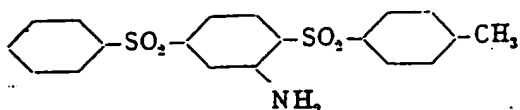
vom Schmelzpunkt 210 bis 211° und daraus durch Reduktion in üblicher Weise das entsprechende Amin vom Schmelzpunkt 149 bis 150°.

5. Ersetzt man im Beispiel 1 das p-toluolsulfonsaure Natrium durch 170 Gewichtsteile



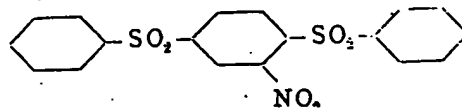
vom Schmelzpunkt 310 bis 311°. Durch Reduktion erhält man daraus die entsprechende Diaminoverbindung.

Verfahren, z. B. mit Eisen und Salzsäure, erhält man das entsprechende Aminodisulfon der Formel



vom Schmelzpunkt 185°.

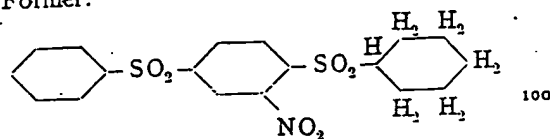
2. Ersetzt man im Beispiel 1 das p-toluolsulfonsaure Natrium durch 164 Gewichtsteile benzolsulfonsaures Natrium, so erhält man in analoger Weise ein Disulfon der Formel



vom Schmelzpunkt 162 bis 163°, das in üblicher Weise zum entsprechenden Amin reduziert werden kann.

3. Ersetzt man im Beispiel 1 das p-toluolsulfonsaure Natrium durch 194 Gewichtsteile p-anisolsulfonsaures Natrium, so erhält man 440 Gewichtsteile (berechnet 443 Gewichtsteile) eines Disulfons der Formel

hexahydrobenzolsulfonsaures Natrium, so erhält man analog ein Sulfon von folgender Formel:

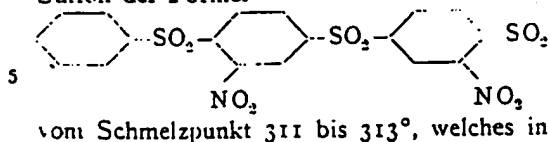


vom Schmelzpunkt 166° und daraus durch Reduktion das entsprechende Amin.

6. 377 Gewichtsteile 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrodiphenylsulfon werden, in Alkohol suspendiert, zweckmäßig unter Rühren, zusammen mit 356 Gewichtsteilen p-toluolsulfonsaurem Natrium kurze Zeit im Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser erhält man 600 Gewichtsteile (berechnet 614) reines Dinitrotrisulfon der Formel

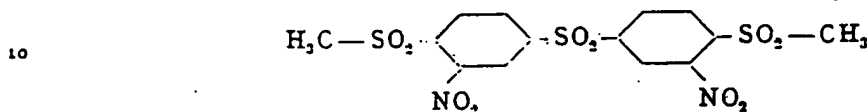
7. Ersetzt man im Beispiel 6 das p-toluolsulfonsaure Natrium durch 328 Gewichtsteile benzolsulfonsaures Natrium, so erhält man

analog in fast berechneter Ausbeute reines Sulfon der Formel



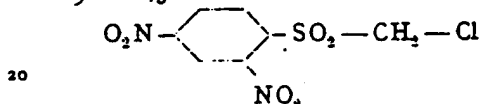
üblicher Weise reduziert, in die entsprechende Diaminoverbindung übergeht.

8. Ersetzt man im Beispiel 6 das p-toluolsulfonsäure Natrium durch 204 Gewichtsteile 65 methansulfonsäures Natrium, so erhält man analog 464 Gewichtsteile (die berechnete Menge) reines Dinitrotrisulfon der Formel

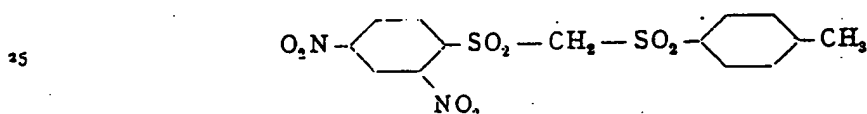


als grünlichweißes Pulver, das erst oberhalb 15' 327° schmilzt. Durch Reduktion erhält man daraus das entsprechende Diaminotrisulfon.

9. 280,5 Gewichtsteile der Verbindung



und chlormethansulfonsäurem Natrium) werden, in Alkohol gelöst oder suspendiert, einige Zeit zusammen mit 178 Gewichtsteilen p-toluolsulfonsäurem Natrium am Rückflußkühler erhitzt, zweckmäßig unter Rühren. Nach dem Abdestillieren des Alkohols erhält man einen 80 Rückstand, der nach dem Waschen mit Wasser bei 184 bis 185° schmilzt und aus reinem Sulfon der Formel

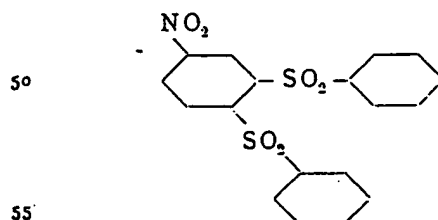


besteht. Die Ausbeute ist sehr gut.

30 Durch Reduktion nach bekannten Verfahren erhält man daraus die entsprechende Diaminoverbindung.

Das Kondensationsverfahren kann weitgehend variiert werden; z. B. können an die 35 Stelle der Natriumsalze andere Salze der Sulfinsäuren treten. Die Kondensation kann in anderen Lösungs- oder Suspensionsmitteln erfolgen, z. B. in Wasser, Glykol, Kohlenwasserstoffen usw., oder in Gegenwart von 40 Kreide u. dgl.

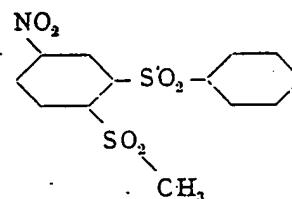
10. Behandelt man 297,5 Gewichtsteile 2-Chlor-5-nitrodiphenylsulfon mit 164 Gewichtsteilen benzolsulfonsäurem Natrium analog Beispiel 1, so erhält man 394 Gewichtsteile (97% der Theorie) eines Nitro-o-disulfons folgender Konstitution:



vom Schmelzpunkt 208 bis 209° und daraus durch Reduktion das entsprechende Amin.

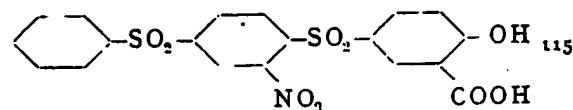
11. Ersetzt man im Beispiel 10 das benzolsulfonsäure Natrium durch 102 Gewichtsteile methansulfonsäures Natrium, so erhält man mit

einer Ausbeute von 98% das Nitro-o-disulfon 90 folgender Formel:



vom Schmelzpunkt 211 bis 212°. Durch Reduktion nach bekannten Verfahren erhält man daraus das entsprechende Amin vom Schmelzpunkt 222°.

12. 297,5 Gewichtsteile 4-Chlor-3-nitrodiphenylsulfon werden, in Wasser suspendiert, 105 mit 202 Gewichtsteilen Salicylsulfonsäure und der zur Neutralisation der Sulfinsäure nötigen Menge Soda oder Natronlauge einige Stunden bis zur Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man durch Ansäuern 110 459 Gewichtsteile (99% der Theorie) eines Disulfons der Formel



das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig sich bei 270 bis 275° zersetzt und in üblicher 120 Weise zum entsprechenden Amin reduziert werden kann.

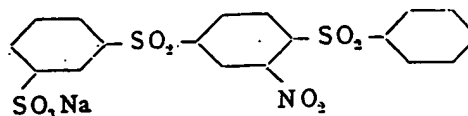
13. 297,5 Gewichtsteile 4-Chlor-3-nitro-diphenylsulfon, in Wasser suspendiert, werden mit 164 Gewichtsteilen benzolsulfinsaurem Natrium, in Wasser gelöst, einige Stunden zum Sieden erhitzt. Durch einfaches Absaugen erhält man 402 Gewichtsteile eines Nitrodisulfons vom Schmelzpunkt 162°, das identisch ist mit dem nach Beispiel 2 erhaltenen. Die Theorie verlangt 403 Gewichtsteile.

10. Wendet man das benzolsulfinsaure Natrium im Überschuß an, so kann das Filtrat ohne weiteres zu einem neuen Ansatz Verwendung finden.

14. 235,5 Gewichtsteile 4-Chlor-3-nitrophenylmethylsulfon vom Schmelzpunkt 123°, erhältlich durch Nitrierung von 4-Chlorphenylmethylsulfon vom Schmelzpunkt 97 bis 98°, das seinerseits wieder aus z.B. 4-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium erhalten werden kann, und 102 Gewichtsteile methansulfinsaures Natrium werden in einer alkoholischen Lösung oder Suspension kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das entstandene 1-Nitrophenyl-2,5-bismethylsulfon abfiltriert. Man erhält es in vorzüglicher Ausbeute unmittelbar rein mit einem Schmelzpunkt von 209 bis 210°. Durch Reduktion nach einem der bekannten Verfahren erhält man das entsprechende Amin, das bei 160° schmilzt.

15. 400,5 Gewichtsteile 4-chlor-3-nitrodiphenylsulfon-3'-sulfonsaures Natrium wer-

den in heißem Wasser gelöst und mit 164 Gewichtsteilen benzolsulfinsaurem Natrium kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten fällt das Natriumsalz des Nitrodisulfons folgender Konstitution vollständig aus:



Es bildet nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein weißes Pulver, das sich in heißem Wasser leicht löst. Die Ausbeute ist die berechnete. Durch Reduktion erhält man daraus leicht die entsprechende Aminoverbindung.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Mono- bzw. Polynitropolysulfonen und deren Reduktionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische, hydroaromatische oder aliphatische Sulfonsäuren oder ihre Salze auf aromatische Halogennitrosulfone bzw. Halogenpolynitrosulfone oder auf aromatische Nitrosulfone bzw. Polynitrosulfone mit Seitenketten, die bewegliche Halogenatome enthalten, zweckmäßig in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, einwirken läßt und die so erhaltenen Mono- bzw. Polynitropolysulfone gegebenenfalls zu den entsprechenden Amino- bzw. Polyaminopolysulfonen reduziert.

BEST AVAILABLE COPY